

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-173465

⑫ Int. Cl.

G 03 C 7/34

識別記号

庁内整理番号

8205-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全27頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-16043

⑯ 出 願 昭61(1986)1月28日

⑰ 発 明 者 二 宮 英 隆

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 出 願 人 小西六写真工業株式会  
社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭 外1名

## 明 細 書

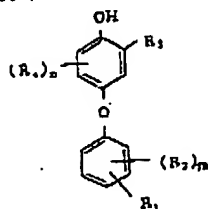
## 1 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 2 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)で表されるフェノール系シア  
ンカブラーを少なくとも1種含有することを特徴  
とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(Ⅰ)



式中、R<sub>1</sub>は少なくとも1個のカルボキシル基で  
置換されたアシルアミノ基、アルキルスルホンア  
ミド基、アリールスルホンアミド基、カルバモイ  
ル基、スルファモイル基、アルキルウレイド基、  
アリールウレイド基、アルキル基、アミノ基、ア  
ルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基ま

たはアリールオキシカルボニル基を表し、R<sub>2</sub>及び  
R<sub>3</sub>はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、  
ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル  
基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ  
基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホ  
ンアミド基、アルキルウレイド基、アリールウレ  
イド基、ヘテロ環ウレイド基、スルファモイル  
基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基ま  
たはアリールオキシカルボニル基を表し、R<sub>4</sub>はア  
シルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、ア  
リールスルホンアミド基、アルキルウレイド基、  
アリールウレイド基、ヘテロ環ウレイド基、スル  
ファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカル  
ボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表  
し、nは0でないし4の整数を表し、mは1でないし  
2の整数を表す。但し、n又はmが2以上の場  
合、R<sub>1</sub>もしくはR<sub>2</sub>で表される基は必ず同一であ  
っても異なってもよい。

## 3 発明の詳細な説明

(従来の利用分野)

## 特開昭62-173465(2)

本発明はハロゲン化銀等感光材料に関し、特に2当量のフェノール系シアンカブラーを含有するハロゲン化銀等感光材料に関するものである。

## 〔発明の要旨〕

染色法カラー写真、同様の如く、芳香族第1級アミン系染色現像主薬が、感光されたハロゲン化銀粒子を還元することにより生成する染色現像主薬の酸化生成物とイエロー、シアン、マゼンタ色素を形成するカブラーをハロゲン化銀乳剤中で酸化カブリングすることにより色素生成が形成される。これらの場合、イエロー色素を形成するためのイエローカブラーとしては、一般に調剤活性メチレン基を有する化合物が用いられ、マゼンタ色素を形成するためのマゼンタカブラーとしては、ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系等の化合物が使用され、シアン色素を形成するためのシアンカブラーとしては、フェノール系およびナフトール系化合物が用いられる。

従来、シアン色素を形成するためにフェノール系シアンカブラーの2当量化に関しては種々試みられてきた。

例えば米国特許 2,881,171号はハロゲン粒子で感光された例が記載されているが、反応速度は十分ではない。また米国特許 1,227,554号には反応活性点置換成分としてヘテロチオ基、アリールチオ基を有する化合物が記載されているが、抑液剤放出カブラーという特殊な用途には使用できるが、画像形成カブラーとしては色素形成速度が遅いので実用的ではない。

また、反応活性点がスルホンアミド基やアシルアミノ基、イミド基等で置換された化合物も米国特許 3,737,315号、同 3,458,315号、特開昭50-252,228号、同51-218,228号に記載されているが色素形成速度はやはり不十分であり、2当量カブラーのメリットを十分に生かすことができない。

2当量カブラーの反応活性点置換成分として取られているのは、アルキルオキシ基及びアリー

カブラーの反応活性点が無置換のものゝ4当量カブラーと呼び、1モルの色素を形成するのに化学量論的に4モルのハロゲン化銀を必要とする。

一方、反応活性点に酸化作用を受けずに置換し得る基を置換したカブラーを2当量カブラーと呼び、1モルの色素を形成するのに2モルのハロゲン化銀で済むので省薬可能である外、染色反応速度の向上が可能であることから高速感化あるいはハロゲン化銀等感光材料の封入化による処理時間の短縮、画像鮮鋭性の向上等種々の改良効果が知られている。

また、カブラーの反応活性点に写真的に有用な基（現像抑制剤、現像促進剤等）もしくはその前駆体を導入し、感光された現像剤とのカブリング反応によってイメージワイズに写真的に有用な基を放出する化合物が種々知られている。

このように2当量カブラーは、4当量カブラーと比較して本質的に優れた利点と種々の応用性があり、近年多用される傾向にある。

ルオキシ基であり、一部実用化されているものもある。その代表的なものは、米国特許 3,476,563号、同 1,822,248号、特開昭50-112,038号、同52-183,155号、同54-492,377号、同55-320,711号、同56-271,477号、同56-126,433号、同58-271,477号、同58-126,832号、同54-66,129号、同53-105,226号、同60-357,322号、同60-493,336号等に記載されている。

しかしながら、2当量カブラーにおいて感光したハロゲン化銀粒子の現像反応に対する色素形成反応の効率は、まだ低いことが知られている。これらの2つの反応を結びつける情報媒体として、染色現像主薬の酸化生成物が挙げられるが、これ自体不安定なものであることからカブラーとカブリング反応する以前に、反応活性を失い易く、結果として色素形成効率を低くしていると考えられる。また前述した染色現像主薬の酸化体は、それ自体またはその酸化した生成物がハロゲン化銀の

12/04/2003

14:10

TAKEDA PHARMACEUTICALS → 817037465018

NO. 994

0033

## 特開昭62-173465(3)

腐食を抑制することが知られており、溶体に対する色発の形成効率を低下させる一因となっている。これらのことから2当量カブラーの反応温度をさらに上げることにより高感度化、省短、腐蝕化等がより高いレベルで可能であることが判る。

また、フェノール系シアンカブラーから得られる色発は、光、熱、湿度に対する耐性が優れている必要があり、反応活性点置換成分に対する要求を十分に満足し得る2当量カブラーは未だ知られていなかった。

## [発明の目的]

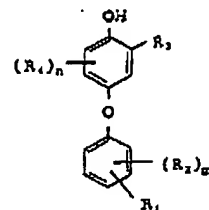
従って、本発明の目的は第1に高い発色効率を有する新規な2当量シアンカブラーを使用することにより、高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供することであり、第2に上記シアンカブラーを使用することにより、使用量の低減されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することであり、第3に上記シアンカブラーを使用することにより、腐蝕化されたハロゲン化銀写真感光材料を製

供することであり、第4にかぶりが低く、かつ腐食の保存性が向上したハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## [発明の構成]

本発明の上記目的は、下記一般式(1)で表されるフェノール系シアンカブラー(以下、本発明のフェノール系シアンカブラーという。)を少なくとも1種含有することと特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

## 一般式(1)



式中、R<sub>1</sub>は少なくとも1個のカルボキシル基で置換されたアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルクレイド基、

## [発明の具体的な構成]

前記一般式(1)において、R<sub>1</sub>は少なくとも1個のカルボキシル基で置換された下記の基を表す。

即ち、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、エタンアミド基、プロパンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、オクタンアミド基、ドデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、プロパンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オクチ

アリールクレイド基、アルキル基、アミノ基、アルキルスルボニル基、アルコキシカルボニル基またはアリーロキシカルボニル基を表し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルクレイド基、アリールクレイド基、ヘテロ環クレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリーロキシカルボニル基を表し、R<sub>4</sub>はアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルクレイド基、アリールクレイド基、ヘテロ環クレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリーロキシカルボニル基を表し、nは0ないし4の整数を表し、pは1ないし2の整数を表す。但し、n又はpが2以上の場合、R<sub>1</sub>もしくはR<sub>2</sub>で置換される基は互々同一であっても異なってもよい。

## 特開昭62-173465(4)

ルスルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アリールウレイド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等)、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、*N*-メチルアミノ基、*N*-エチルアミノ基、アニリノ基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、ブチルスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)又はアリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)である。これらの基のうち特に好ましくはアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アルールスルホンアミド基である。

キシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ基、トリルオキシ基等、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、アルキルアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等)、アリールアシルオキシ基(例えばベンゾイルオキシ基等)、アルキルアミノ基(例えばエチルアミノ基、*N*-メチルアミノ基、*N*-エチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ基、ナフチルアミノ基等)、アルキルカルバモイル基(例えばエチルカルバモイル基、カルボキシエチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ドデカンアミド

基、ヘキサデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アシル基(例えばベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等)、アルキルオチ基(例えばメチルチオ基、プロピルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、デシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アルキルスルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ペンチルスルファモイル基、ドデシルスルファモイル基、*N*-メチルスルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、*p*-ドデシルフェニルスルホンアミド基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基等)を挙げる事ができる。

*R*<sub>1</sub>及び*R*<sub>2</sub>は、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素等の原子)、アルキル基(例えばメチル

## 特開昭62-173465(5)

基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、テトリノ基等)、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサノアミド基、オクタノアミド基、ドデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、プロパンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基)、アリールウレ

イド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、ヘテロウレイド基(例えばヒリジルウレイド基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、又はアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)を表す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の好ましくはハロゲン原子、ニトロ基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基であり、更に好ましくはアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基である。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>

で表される基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては前記したR<sub>1</sub>の置換基が挙げられる。

R<sub>2</sub>はアシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ドデカンアミド基、ヘキサデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、N-ドデシルフェニルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アリールウレイド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、ヘテロウレイド基(例えばN-ヒリジルウレイド基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えばメチ

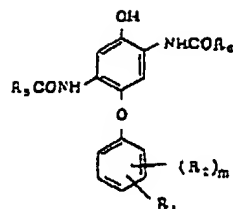
ルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、又はアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)を挙げることができる。

本発明のフェノール系シアンカブラーのより好ましい具体的な例を下記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)に示す。

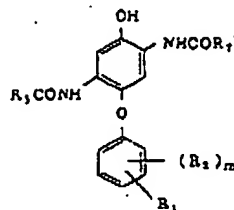
以下余白

## 特開昭62-173465(6)

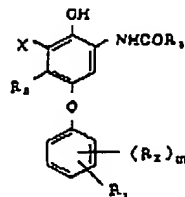
一般式(I)



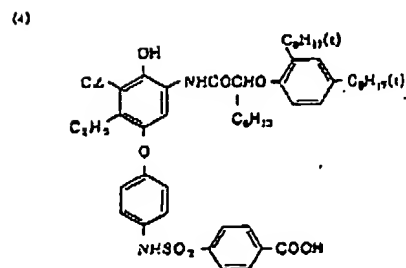
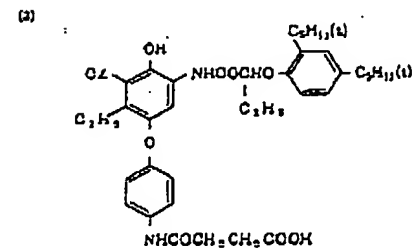
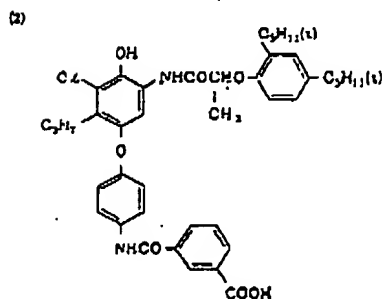
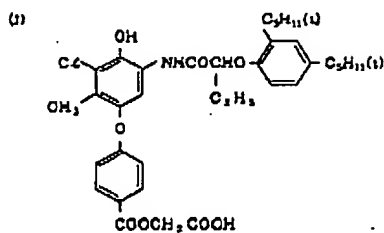
一般式(II)



一般式(III)



(化合物例)



各式中、 $R_1 \sim R_7$ は同一一般式(I)における $R_1 \sim R_7$ とも同一の含有であり、 $R_1$ は置換、未置換のアルキル基で、好ましくは2,4-ジアルキルフェノキシ基で置換された直鎖または分岐のアルキル基を表し、 $R_2$ はシアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基等で置換されたアニリノ基を表し、 $R_3$ は置換、未置換のアルキル基、フェニル基を表し、置換基の好ましくはハロゲン原子を表し、 $R_4$ はアルキル基、アルコキシ基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。これらの基の具体例は前記一般式(I)の説明で挙げたものを参照できる。

以下に、一般式(I)で表される本発明のフェノール系シアンカブラーの具体例を挙げるが、本発明のカブラーはこれらに限定されるものではない。

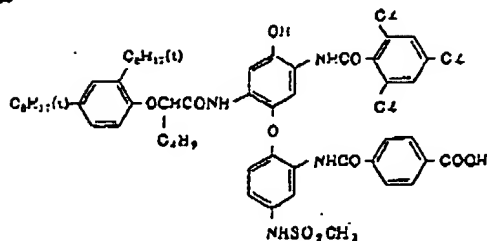
以下各図



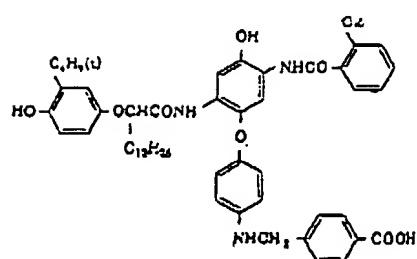


特開昭62-173485(8)

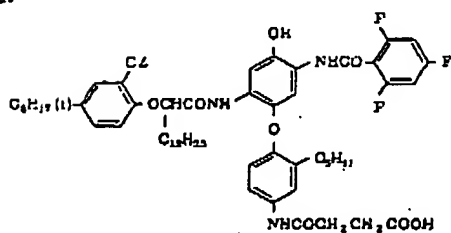
03



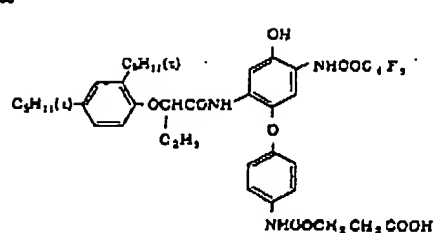
02



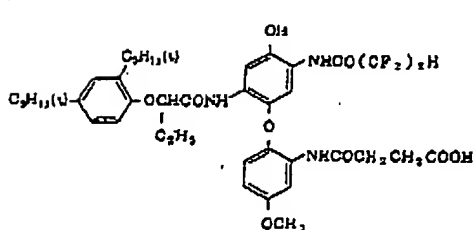
04



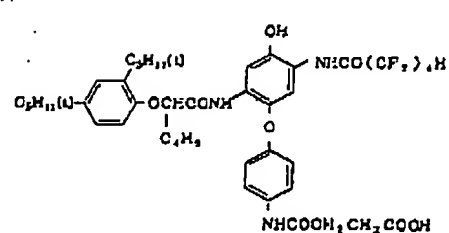
05



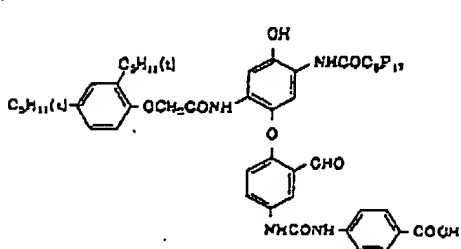
06



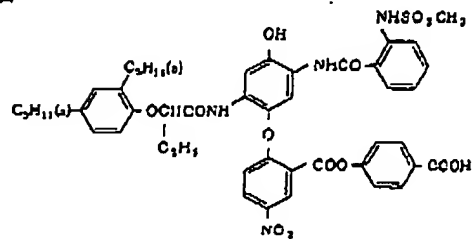
07



08

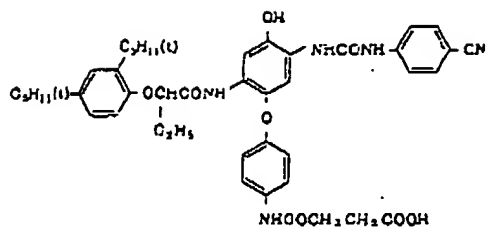


09

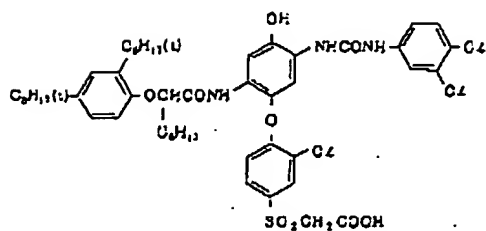


特開昭 62-173405 (9)

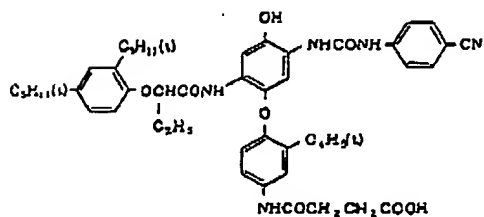
23



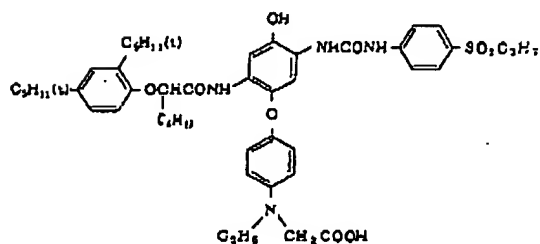
24



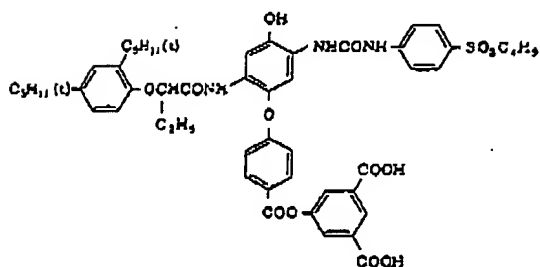
25



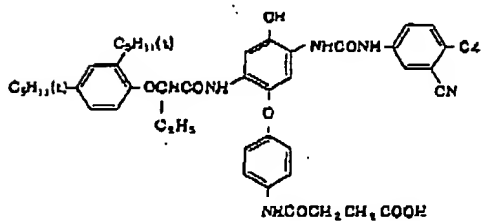
26



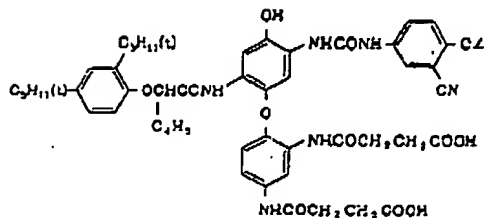
27



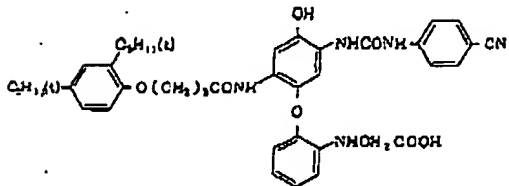
28



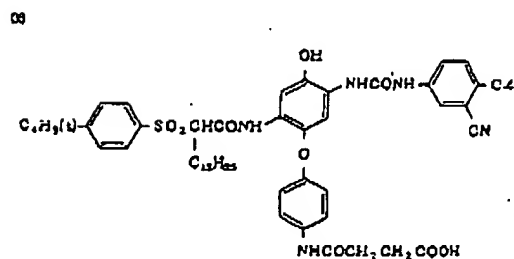
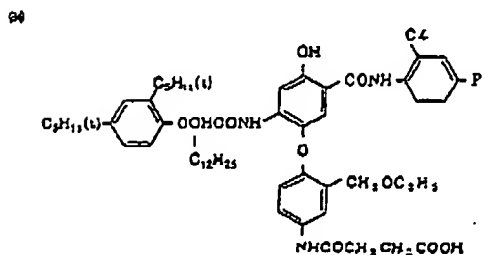
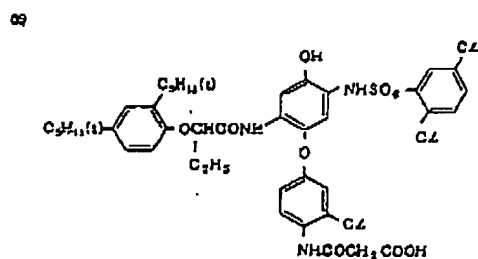
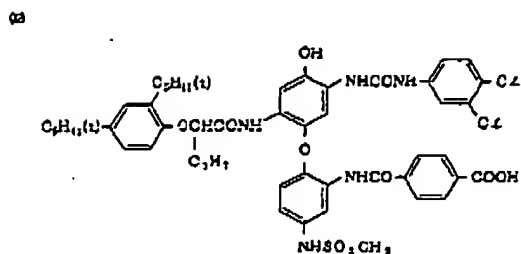
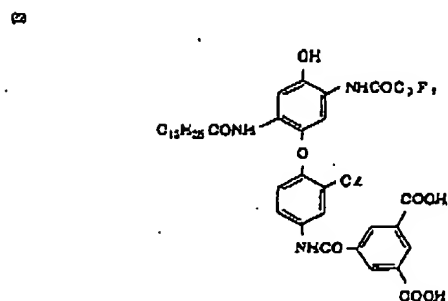
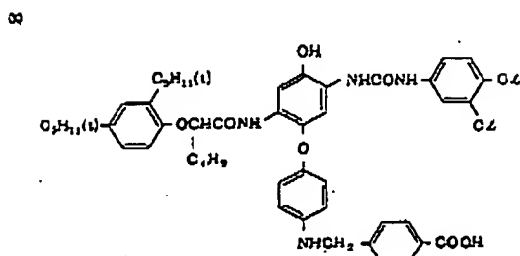
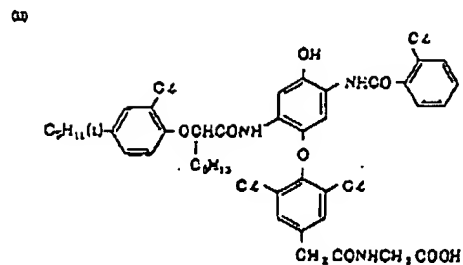
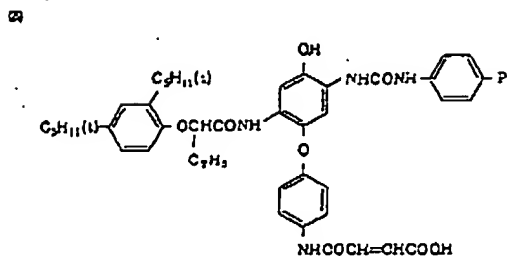
29



30

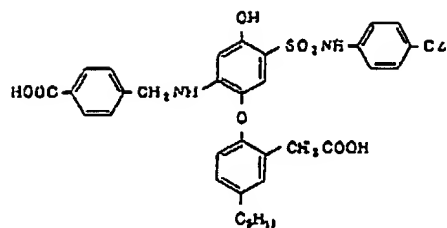


特開昭 62-173465 (10)

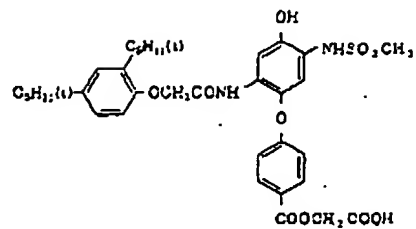


特開昭 62-173465 (11)

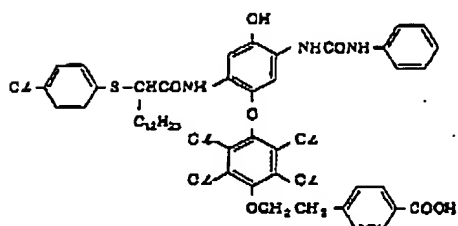
9



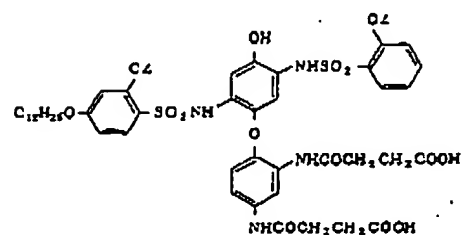
8



10



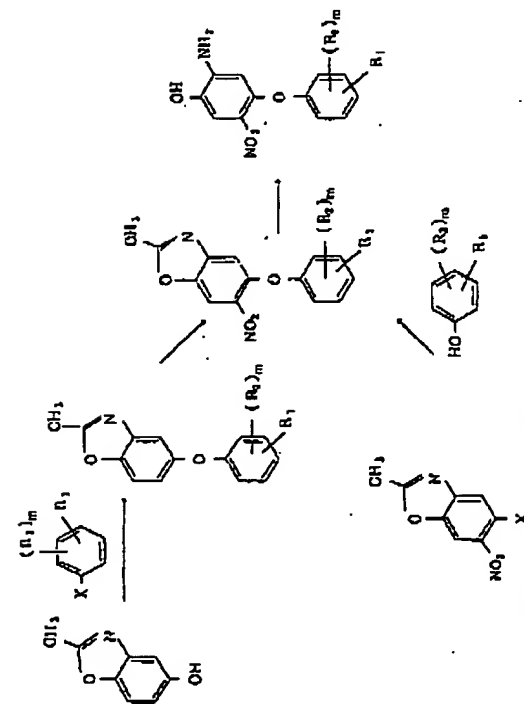
7



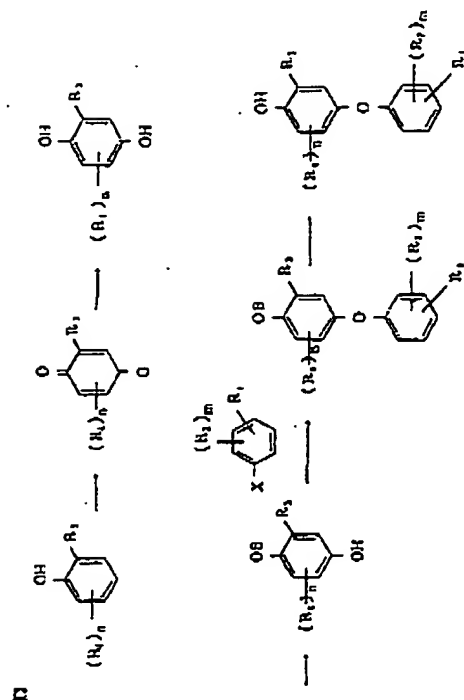
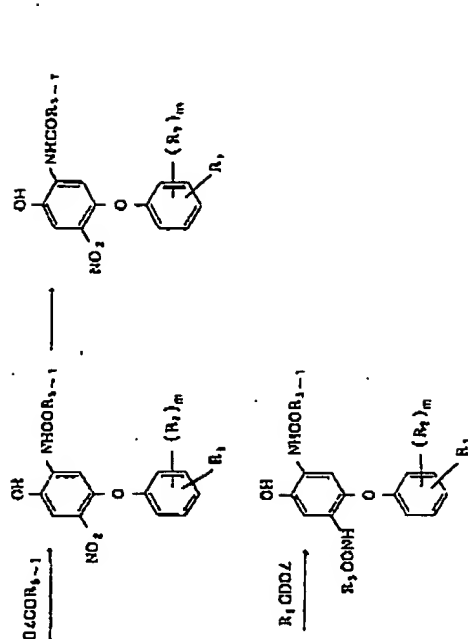
本発明のフェノール系 2 当量シアンカブラーは  
前述の 2 当量シアンカブラーの明細書中の合成法  
等、従来公知の方法により容易に合成できる。

以下反応スキームに沿って、一般的な中間体か  
らの合成法を簡単に説明する。

以下余白



特開2002-173405(12)



X: ハロゲン原子, R: 置換基

合成法(A)と(C)はハイドロキノン誘導体の一方のヒドロキシ基を保護したものをハロゲン化ベンゼンを担媒の存在下反応させて得られる。

尚、相当するハイドロキノン誘導体は前記したアルキルオキシ基、アリールオキシ基を反応活性点置換成分として有する2当量シアンカブラーの合成法等により容易に合成できる。

合成法(B)は反応活性点にハロゲンの置換したカブラー原料とフェノール誘導体とを担媒の存在下反応させる方法である。以下、具体的な例を挙げる。

#### 合成例1(例示化合物(3)の合成)

(1) 100gの化合物(a)を100mlの酢酸に溶解し20℃以下で無水酢酸ナトリウム15gを200mlの水に溶解した溶液を調製する。調製後3時間攪拌し、3gの氷水にあげ、析出する白色固体を減圧で遠心、乾燥して中間体(b)85gを得た。

前記中間体(b)をエタノール500mlとテトラヒドロフラン250mlの混合溶液中に溶解し、Pd-Cを触媒として常圧水素を行った後、減圧で溶出し、アセトン500mlと2gのベンジルブロマイド及び2gの炭酸カリウムを加え3時間加熱反応を行っ

た。

反応後減圧で過した溶媒を蒸留し水洗により固化した固体をアセトニトリルから再結晶して中間体(d)の白色固体を得た。

IR及びFD-Mass:M<sup>+</sup>=579 から構造を確認した。

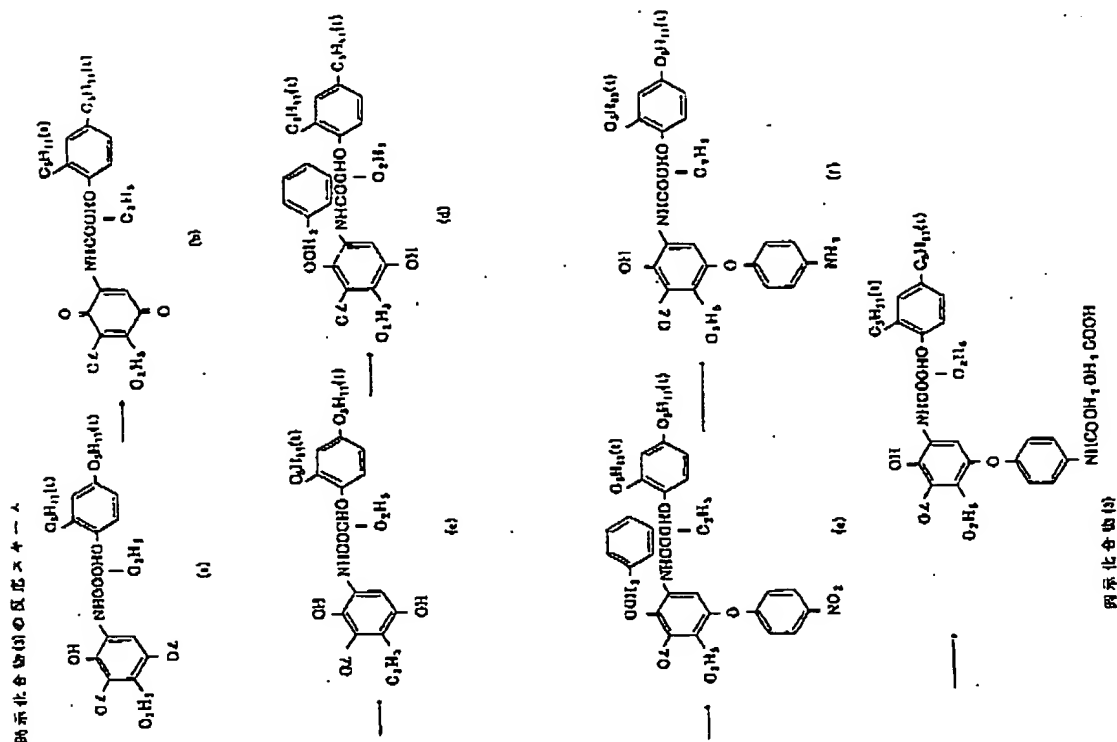
(2) 50gの前記中間体(d)と16gのp-ニトロフルオロベンゼン及び5gの水酸化カリウムをN,N-ジメチルホルムアミド300mlに加え、窒素中で20時間反応させた。結晶を蒸留し、水洗後乾燥して中間体(e)を得た。全量をエタノール500mlに溶解しPd-C触媒を加えて常圧水素を行いヘキサンで洗浄して55gの中間体(f)を得た。

IR及びFD-Mass:M<sup>+</sup>=580 から構造を確認した。

(3) 50gの中間体(f)を300mlの酢酸エチルに溶解し、溶液下5gの無水コハク酸を加え、更に3時間加熱反応を行った後アセトニトリルから再結晶を行い5gの例示化合物(3)を得た。

IR及びFD-Mass:M<sup>+</sup>=580 から構造を確認した。

特開2002-173465 (13)

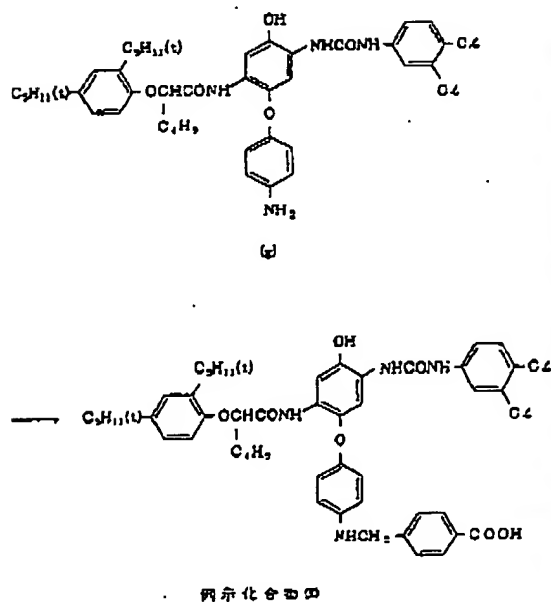


## 合成例2 (例示化合物(10)の合成)

合成例1と同様の方法によって得られた100gの中間体(9)にエタノール500ml中に20gのα-プロモ-β-トルイル酸を加え、9gのナトリウムエトキシドを加え、加熱反応を4時間行った後冷却し、中和水洗後アセトニトリルから再結晶させ93gの例示化合物(10)を得た。

IR及び<sup>1</sup>H-NMRから構造を確認した。

## 例示化合物(10)の反応スキーム



特開昭62-173405 (14)

上記の如く本発明のフェノール系シアンカブラーについても上記各態様に準じて容易に合成できる。

本発明のフェノール系シアンカブラーは単独で用いることが好ましいが、2種以上を併用してもよい。また本発明のフェノール系シアンカブラーは本発明外のフェノール系又はナフトール系シアンカブラーの1種又は2種以上と併用してもよい（以下、本発明のフェノール系シアンカブラーを2種以上併用する場合、或る1つの本発明のフェノール系シアンカブラーを主成分カブラーといい、それ以外の本発明のフェノール系シアンカブラーを従成分カブラーという。）。

本発明のフェノール系シアンカブラーの使用量は、限定値ではないが、本発明のフェノール系シアンカブラーが単一で用いられる場合、ハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-4} \sim 10$ モルが好ましく、より好ましくは0.005～0.5モルである。一方、他のカブラーと併用するときは、好ましくは従成分カブラー1モルに対し、 $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モルの本発

明の従成分カブラーまたは本発明外のフェノール系シアンカブラーまたはナフトール系シアンカブラーを使用する。

本発明のフェノール系シアンカブラーを本発明に係わるハロゲン化銀乳剤中に含有せしめる方法、を具体的に述べれば、本発明のフェノール系シアンカブラーがアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してよく、油溶性である場合には、例えば水田特許第2,322,827号、同第2,601,170号、同第2,601,171号、同第2,72,181号および同第2,304,340号各明細書に記載の方法に従って本発明のフェノール系シアンカブラーを高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微細な状態に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。親水性コロイドとしては、ゼラチンを始め、写真用バインダーとして知られているゼラチン誘導体、ゼラチンのグラフトポリマー、各種セルローズ誘導体、ポリビニルアルコール部分化合物、アルギン酸ソーダ、ポリ-N-ビニルピロリドン等広く使用することが

できる。このとき必要に応じて他のハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褐色防止剤等を併用しても差しつかえない。また2種以上の本発明のフェノール系シアンカブラーを混合して用いても差しつかえない。

上記の如く、ラテックス分散とか他のポリマーを用いる方法が知られている。

さらに本発明において好ましい本発明のフェノール系シアンカブラーのハロゲン化銀乳剤への添加方法を詳述するならば、1種または2種以上の本発明のフェノール系シアンカブラーを必要に応じて他のカブラー、ハイドロキノン誘導体、褐色防止剤や紫外線吸収剤等と共に有機酸アミド類、カルバメート類、エステル類、ケトン類、炭素誘導体、エーテル類、炭化水素類等、特にジ- $\alpha$ -ブチルフタレート、トリ- $\alpha$ -クレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジ-イソオクチルアゼレート、ジ- $\alpha$ -ブチルセバケート、トリ- $\alpha$ -ヘキシルホスフェート、 $\beta$ , $\beta$ -ジ-エチル- $\alpha$ -ブチルアミドブチル、 $\beta$ , $\beta$ -ジエチルラウリルアミ

ド、 $\alpha$ -ペンタデシルフェニルエーテル、 $\alpha$ - $\alpha$ -オクチルフタレート、 $\alpha$ -iso- $\alpha$ -デシルフタレート、ジ- $\alpha$ -ニルフタレート、2,4-ジ-tert-ペンチルフェノール、 $n$ - $\alpha$ -ニルフェノール、3-ペンタデシルフェニルエチルエーテル、2,4-ジ-sec-アミルフェニルブチルエーテル、モノフェニル- $\alpha$ - $\alpha$ -クロロフェニルホスフェートあるいはフッ素パラフィン等の高沸点溶媒、および/または酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、シクロヘキサノール、ジエチレングリコールモノアセテート、ニトロメタン、酸化炭素、クロロホルム、シクロヘキサントラヒドロフラン、メチルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、メチルエチルケトン等の低沸点溶媒に溶解し、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸の如きアニオン界面活性剤および/またはソルビタンセスキオレイン酸エステルおよびソルビタンモノラウリル酸エステル等の如きノニオン界面活性剤および/またはカチ

## 特開昭62-173465(15)

オン界面活性剤、ゼラチン等の親水性バインダーを含む水溶液と混合し、高速回転ミキサー、コロイドミルまたは超音波分散装置等で乳化分散し、ハロゲン化銀乳剤に添加される。

この他、上置ラテックス分散法およびその効果は、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号各公報やリサーチ・ディスクローチャー1975年8月、No.14650、11-19頁に記載されている。

適当なラテックスは、例えばスチレン、アクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、2-(メタクリロイルオキシ)プロパン-1-スルホン酸ナトリウム塩、N-イソプロピルアクリルアミド、2-(2-(メチル-4-オキソベンチル))アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のようなモノマーのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーである。

定着、水洗、後硬化、水洗の順で行う方法、染色現像、水洗、補足染色現像、停止、漂白、定着、水洗、定着の順で行う方法、染色現像によって生じた現像液をハログネーションブリーチをしたもの、同液染色現像をして生成色濃度を増加させる現像方法等、いずれの方法を用いて処理してもよい。

本発明の感光材料の処理に用いられてもよい前記染色現像液は、染色現像主薬を含むpHが好ましくは8以上、更に好ましくはpHが9-12のアルカリ性水溶液である。この染色現像主薬としての芳香族第1級アミン現像主薬は、芳香族基上に第1級アミノ基を持ち露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物であり、さらに必要に応じてこのような化合物を溶解する溶媒を添加してもよい。

上記染色現像主薬としてはp-フェニレンジアミン系のものが代用であり、次のものが好ましい例として挙げられる。

4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-

本発明のフェノール系シアンカブラーは一般時にはハロゲン化銀乳剤中に含有させるが、必要に応じて中間層、保護層、その他、ハロゲン化銀乳剤の隣接層中に含有させてもよい。

本発明の写真感光材料の処理方法としては、例えば、染色現像主薬を含む染色現像液を用いることができる。また、前処理を始めとして他の各工程の方法、例えば処理液を噴霧状にするスプレー方式、又は処理液を含浸させた担体との接触によるウェーブ方式、あるいは前述処理液による現像方法等各種の処理方式を用いることができる。

本発明の写真感光材料の処理方法については特に制限はなく、あらゆる処理方法が適用できる。例えば、その代表例なものとしては、染色現像後、漂白定着処理を行い必要ならさらに水洗および/または安定処理を行う方法、染色現像後、漂白と定着を併せて行い、必要に応じてさらに水洗および/または安定処理を行う方法、あるいは固定、中和、染色現像、停止定着、水洗、漂白、

-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-ニチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンサルホンアミドニチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N,N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-(β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリンや、これらの出例え塩酸塩、硫酸塩、重硫酸塩、ホトレンスルホン酸塩等である。

さらに、例えば特開昭48-64932号、同50-131528号、同51-95849号およびベント等のジャーナル・オブ・シ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、73巻、3100-3125



特開昭62-173465(16)

は(1991年)記述のものも代表的なものとして挙げられる。

これらの芳香族第1級アミノ化合物の使用量は、現像液の活性度などに決定するが、活性度を上げるためには使用量を増加してやるのが好ましい。使用量としては0.0002モル/Lから0.7モル/Lまでの範囲で用いられる。また目的によって2つ以上の化合物を適宜組合せて使用することができる。例えば3-メチル-4-アミノ-2,8-ジエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-2-エチル-8-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-8-エチル-8-β-メタンスルホンアミドエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-8-エチル-8-β-ヒドロキシエチルアニリン等の組合せで各目的に応じて自由に組合せ使用し得る。発色現像液は前記の形であってもよく、その場合、本発明の感光材料中に内蔵することができる。

本発明において用いられる発色現像液には、更に必要と添加される種々の成分、例えば水酸化ナト

リウム、次亜ナトリウム等のアルカリ剤、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属亜硫酸水素塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化合物、ベンジルアルコール、水酸化剤、還元剤および現像促進剤等を任意に含有させることもできる。

前記発色現像液に添加される上記以外の添加剤としては、例えば臭化カリウム、臭化アンモニウム等の臭化物、還元アルカリ、ニトロベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール等の還元処理阻害化合物を始めとして、ステイン防止剤、スラッジ防止剤、保色剤、重炭酸塩促進剤、キレート剤等がある。

露光工程の露白液もしくは露白定着液に用いられる露白剤としては、アミノポリカルボン酸または酸塩、クエン酸等の有機酸で、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが一般に知られている。そして上記のアミノポリカルボン酸の代表的な例としては次のものを挙げることで可

る。

エチレンジアミンテトラ酸

ジエチレントリアミンペンタ酸

プロピレンジアミンテトラ酸

ニトリロトリ酸

イミノク酸

エチルエーテルジアミンテトラ酸

エチレンジアミンテトラプロピオン酸

エチレンジアミンテトラ酸ジナトリウム塩

ジエチレントリアミンペンタ酸ペンタナトリウム塩

ニトリロトリ酸ナトリウム塩

露白液は上記の露白剤と共に種々の添加剤を含有してもよい。また露白工程に露白定着液を用いる場合には、前記露白剤のほかにハロゲン化定着剤を含有する組成の液が適用される。また露白定着液には更に例えば臭化カリウムの如きハロゲン化合物を含有させてもよい。そして前記の露白液の場合と同様に、その他の各種の添加剤、例えばpH調整剤、蛍光増白剤、助溶剤、界面活性剤、

保色剤、キレート剤、安定剤、有機酸等を添加、含有させてもよい。

なおハロゲン化定着剤としては、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、またはチオ尿素、チオエーテル等の通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化塩と反応して水溶性の塩を形成する化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現象、露白定着(又は露白、定着)、更に必要に応じて行われる水洗、安定化、乾燥等の各種処理工程の処理温度は通常処理の見地から30℃以上で行われるのが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は特開昭58-14834号、同58-105145号、同58-134634号及び同58-18631号並びに特開昭58-2709号及び同59-89288号等に示されるような本発明の安定化処理を行ってもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の写

## 特開昭62-173465(17)

真形成品には、水溶性または発色現象処理液で成色する染料(A1染料)を添加することができ、該A1染料としては、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、メロシアニン染料及びアゾ染料が含まれる。中でもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料等が有用である。用い得るA1染料の例としては、特開特許584,699号、同1,277,423号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同49-129537号、同52-108115号、同59-25845号、同59-111640号、同59-111641号、特開特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,125,446号、同3,146,187号、同3,177,878号、同3,247,127号、同3,260,601号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,318号、同4,070,352号に記載されているものを挙げることができる。

これらのA1染料は、一般に乳剤中の顔料モ

量でも双晶でもその他でもよく、[1.0.0]面と[1.1.1]面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであっても、内部と外部が異なる層状構造(コア・シェル型)をしたものであってもよい。また、これらのハロゲン化銀は層状を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。さらに平板状ハロゲン化銀粒子(特開昭58-113934号、特開昭59-170070号参照)を用いることもできる。

本発明に特に好ましく用いられるハロゲン化銀粒子は、実質的に単分散性のものであり、これは、酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでもよい。

また例えば結晶子を酸性法で作り、更に、成長速度の遅いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させる方法でもよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応液内のpH、pAg等をコントロールし、例えば特開昭54-485

ル当り $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル用いることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料におけるハロゲン化銀乳剤の濃度(顔料量)は限定的ではないが、感光性ハロゲン化銀乳剤の全体で0.1~1g/cm<sup>2</sup>とされるのが好ましい。即ち、得られた画質を得るためには、該濃度が1g/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、一方、高い感度感度及び高い感度を得るためには、該濃度が0.1g/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀結晶としては、臭化銀、塩化銀、臭化銀または塩化銀臭化銀等がある。またさらに、これらの混合結晶であってもよい。速い現像性を実現するためには、ハロゲン化銀のハロゲン組成として臭素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する臭化銀または塩化銀臭化銀であることが特に好ましい。

また、これらのハロゲン化銀粒子の結晶は、正

21号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った量の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好ましい。

本発明に用いるハロゲン化銀粒子の調製は以上のようにして行われるのが好ましい。該ハロゲン化銀粒子を含有する組成物を、本明細書においてハロゲン化銀乳剤という。

これらのハロゲン化銀乳剤は、水性ゼラチン、感光増感剤例えばアリルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等の感光増感剤、セレン増感剤、還元増感剤例えば第1スズ塩、二硫化チオ尿素、ポリアミン等、資金増感剤例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネート、カリウムクロロオレート、2-オーロチオ-1-メチルベンゾチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルタニウム、パラジウム、白金、ロウウム、イリウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にアンモニウムクロロパラチレート、カリウムクロロパラチレートおよびナトリウムクロロパラチレート(これらの

特開8262-173465(18)

近る性のものは其の大小によって増感剤あるいはかぶりの増感剤等として作用する。)等によりはきであるいは並立作用(例えば金増感剤と銀増感剤の併用、金増感剤とセレン増感剤との併用等)して化学的に増感されてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、含銀炭化合物を添加して化学増感し、この化学増感する前、増感中、又は増感後、少なくとも1種のトリロキシシトラジインデンおよびメルカプト基を有する含置換ヘテロ炭化合物の少なくとも1種を含み加えてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、各々所望の感光感度性に感光性を付与するために、適当な増感色素をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-2}$ 〜 $3 \times 10^{-3}$ モル添加して光学増感させてもよい。増感色素としては種々のものを用いることができ、また各々増感色素を1種又は2種以上組合せて用いることができる。本発明において有利に使用される増感色素としては例えば次の如きものを挙げる事ができる。

挙げる事ができる。更にまた米国特許2,213,935号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,060号等に記述されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を銀塩性ハロゲン化銀乳剤または銀塩性ハロゲン化銀乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独で用いてもよく、またこれらを組合せて用いてもよい。

本発明の感光材料は必要に応じてシアニン或はメロシアニン色素の単用又は組合せによる分光増感法にて所望の波長域に光学増感がなされていてもよい。

特に好ましい分光増感法としては代表的なものとしては例えば、ベンズイミダゾロカルボシアニンとベンゾキサゾロカルボシアニンとの組合せに関する特公開43-49388号、同43-22884号、同45-18433号、同47-37443号、同48-28293号、同49-6209号、同53-12375号、特開昭52-23931号、同52-51932号、同54-801

即ち、銀塩性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,060号、米国特許2,231,652号、同2,493,748号、同2,503,775号、同2,519,001号、同2,912,389号、同3,655,959号、同3,672,897号、同3,894,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英特許1,242,588号、特公開44-14030号、同52-24844号等に記述されたものを挙げる事ができる。また銀塩性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば英特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,738,149号、同2,945,763号、英特許505,979号等に記述されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げる事ができる。さらに、銀塩性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,376号、同2,442,710号、同2,434,629号、同2,775,280号等に記述されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして

18号、同58-153926号、同59-116648号、同59-116647号等に記述の方法が挙げられる。

又、ベンズイミダゾール核を有したカルボシアニンと他のシアニン或はメロシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公開45-25831号、同47-11114号、同47-25379号、同48-38406号、同48-38407号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同52-104916号、同52-104917号等が挙げられる。

さらにベンゾキサゾロカルボシアニン(オキサ・カルボシアニン)と他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公開44-32753号、同45-11627号、特開昭57-1483号、メロシアニンに関するものとしては例えば特公開48-38408号、同48-

特開昭62-173465(19)

41204号、同50-40662号、特開昭56-25728号、同58-10753号、同58-91445号、同59-116645号、同50-33828号等が挙げられる。

又、チアカルボシアニンと他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭43-4932号、同43-4933号、同45-26470号、同46-18107号、同47-8741号、特開昭59-114533号等があり、さらにゼロメチン又はジメチンシロシアン、モノメチン又はトリメチンシアニン及びスチリール染料を用いる特公昭49-6207号に記載の方法を有利に用いることができる。

これらの増感色素を本発明に係るハロゲン化感光乳剤に添加するには予め色素溶液として例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルフォルムアミド、或は特公昭50-40659号記載のフッ素化アルコール等の親水性有機溶媒に溶解して用いられる。

露光の時期はハロゲン化感光乳剤の化学感光開始

時、熱成中、熱成終了時の低感の時期でよく、場合によっては乳剤塗布直前の工程に添加してもよい。

本発明のハロゲン化感光乳剤材料をフルカラーとして構成する場合、本発明のフェノール系シアニカブラーを含有する赤感性ハロゲン化感光乳剤の他、緑感性及び青感性のハロゲン化感光乳剤が設けられる。感光乳剤に含有させるカブラーはいわゆる2当量型であってもよいし4当量型カブラーであってもよい。

高感青感性ハロゲン化感光乳剤に含有させるイエローカブラーとしては、開環ゲトメチレン化合物さらにいわゆる2当量型カブラーと称される活性点-ローフリール型カブラー、活性点-ローアシル型カブラー、活性点とダントイン化合物型カブラー、活性点ウラゾール化合物型カブラーおよび活性点コハク酸イミド化合物型カブラー、活性点フッ素型カブラー、活性点炭素あるいは炭素型カブラー、活性点-オースルホニル型カブラー等が有効なイエローカブラーとし

て用いることができる。用い得るイエローカブラーの具体例としては、米国特許2,875,037号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,351号、同2,414,006号、英特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26183号、同48-73147号、同51-102626号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号、同58-95346号等に記載されたものを挙げることができる。

また同記緑感性ハロゲン化感光乳剤に用いられるマゼンタカブラーとしては、ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インゴロン系の化合物を挙げることができる。これらのマゼンタカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでなく、

2当量型カブラーであってもよい。マゼンタカブラーの具体例としては米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,558,319号、同3,582,322号、同3,615,506号、同3,834,968号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独特許出願(OL5)2,408,655号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同52-58922号、同49-129538号、同49-74027号、同50-159336号、同52-42121号、同49-74028号、同50-60233号、同51-26541号、同53-55122号、特開昭55-110943号等に記載されたものを挙げることができる。

さらに本発明の青感性乳剤において本発明のフェノール系シアニカブラーと併用できるシアニカブラーとしては、例えば本発明外のフェノール系、ナフトール系カブラー等を挙げることができ

## 特開昭62-173465(20)

る。そしてこれらのシアンカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでなく、2当量型カブラーであってもよい。該シアンカブラーの具体例としては米国特許 2,369,929号、同 2,434,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,495,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,363号、同 3,767,411号、同 3,772,002号、同 3,833,484号、同 4,004,929号、通商特許出願(OLS) 2,414,830号、同 2,454,323号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-50555号、同51-146827号、同52-69624号、同52-60932号、同58-95348号、特公昭49-11572号等に記載のものを挙げることである。

本発明のハロゲン化銀乳剤層、その他の写真感光材料層中には非拡散性D1R化合物、カラードマゼンク又はシアンカブラー、ポリマーカブラー、拡散性D1R化合物等のカブラーを併用してもよ

い。非拡散性D1R化合物、カラードマゼンク又はシアンカブラーについては本発明人による特開昭59-193611号の記載を、またポリマーカブラーについては本発明人による特開昭59-172151号の記載をそれぞれ参照できる。

本発明に使用できる本発明外のカブラーを本発明の写真感光材料中に添加する方法は前記本発明のフェノール系シアンカブラーの添加方法を参照することができ、その添加量は限定的ではないが、概1モル当り $1 \times 10^{-3}$ 〜5モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ 〜 $5 \times 10^{-1}$ モルである。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー誌17143号に記載されているカブリ防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、感光増白剤、色西夜補色防止剤、荷電防止剤、収膜剤、界面活性剤、可塑剤、硬化剤等を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤を固定するために用いられる固定液コ

ロイドには、ゼラチン、減粘ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の任意のものが包含される。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体としては、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、反射層を併設した、又は反射層を併用する透明支持体、例えばガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート又はポリエチレンテフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム等が挙げられ、更に通常の透明支持体でもよく、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明において用いられるハロゲン化銀乳剤層

及びその他の写真感光材料の製造には、ディッピング塗布、エアードクター塗布、カーテン塗布、ホッパー塗布等種々の塗布方法を用いることができる。また米国特許 2,781,781号、同 2,941,838号に記載の方法による2層以上の同時塗布法を用いることもできる。

本発明においては各乳剤層の塗布位置を任意に定めることができる。例えばフルカラーの印画紙用感光材料の場合には、支持体面から順次青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の配列とすることが好ましい。これらの感光性ハロゲン化銀乳剤層はそれぞれ2以上の層から成っていてもよい。

本発明の感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更にフィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を併設して適宜組合せて用いることができる。これらの感光材料には結合剤として前記のような乳剤層に用いることができる親水性コロイドを同時に用いることがで

特開0062-173465 (21)

き、またその中には前述の如き乳剤中に含有せしめることができる種々の写真用感光剤を含有せしめることができる。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、光、熱および湿度等に対して堅牢なシアン色素画像が得られ、染色性が良好であり、感度及び最大感度が高く写像も可変であり、更に、砂膜化が可能であり遠送処理にも容れられるし、かつかぶりが少なく画像保存性がよいので長期間保存したいという消費者の要望に応えることができる。

## 以下余白

作成した。試料No.1における塗布量は2g/cm<sup>2</sup>であった。

更に例示カプラー(27)に代えて例示カプラー(28)と(30)を使用して、全く同様の操作を行い試料No.2とNo.3を作成した。

更に比較として例示カプラー(27)に代えて比較カプラー(A)、(B)及び(C)を使用して全く同様の操作を行い試料No.4、No.5及びNo.6を作成した。これらの試料No.1、No.2、No.3、No.4、No.5及びNo.6を通常の方法でそれぞれウェット露光したのち、次の処理工程に従って処理した。

処理工程(38℃)	処理時間
染色現像	3分15秒
白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定	1分30秒

## 〔実施例〕

以下、本発明を更に実施例により具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれにより限定されるものではない。

## 実施例 1

例示カプラー(27) 2×10<sup>-4</sup>セルを1,2-ビス(2-ニチルヘキシル)フクレート 15gと酢酸エチル 30gの混合液に加熱溶解し、この溶液をアルカノールB(アルカノナフレンスルホネート、デュボン社製) 1.5gを含む5%ゼラチン水溶液 300gと混合し、コロイドミルにかけて乳化分散した。

このカプラーの分散液を赤外線硬化型(硬化域6%モル%, 硬化域34%モル%) 0.2セルとゼラチン40gを含む写真乳剤1kgと混合し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液 20gを加え、三酢酸セルローズフィルムベース上に塗布、乾燥した。この層の上にゼラチン保護層を塗布してカラー感光材料の試料No.1を

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

## 〔染色現像液組成(1)〕

4-アミノ-3-メチル-3-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2 硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩	
(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて総量を1Lとし、水酸化カリウムを用いてpH10.0に調整する。

## 〔漂白液組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸	
アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g

特開2002-173465 (22)

主成分 10.0g

水を加えて1Lとし、アンモニウム水を用いて  
pH6.0 に調整する。

(定容液組成)

チオ硫酸塩アンモニウム

(50%水溶液)

16.2g

無水亜硫酸ナトリウム

12.4g

水を加えて1Lとし、pH6.5 に調  
整する。

(定容液組成)

カルマリン (17%水溶液)

5.0g

コニダックス (小西六写真工業社製)

1.5g

水を加えて1Lとする。

得られたマゼンタ色溶液を濃度計 (PO-7 R  
小西六写真工業社製) を使い赤色光で測定し、発  
色強度 [試料 No.1 における強度を 100 とした時の  
相対値] かぶり及び色濃度を算出した。その結  
果を表1に示す。

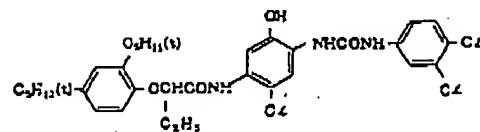
表 1

試料 No.	カプラー	発色強度 (相対値)	かぶり	色濃 度
1	例示化合物 (27)	100	0.10	2.98
2	例示化合物 (28)	97	0.09	2.81
3	例示化合物 (30)	95	0.08	2.85
4	比較化合物 (A)	74	0.15	2.12
5	比較化合物 (B)	69	0.10	2.01
6	比較化合物 (C)	91	0.21	2.23

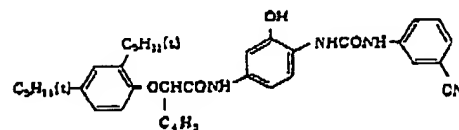
表1に示す如く、本発明のカプラーを使用した  
試料 No.1~No.3は、比較カプラーを使用した  
No.4~No.6に比べて高い発色強度及び色濃度を  
有しており、かつかぶりの増加がほとんどな  
い良好な発色性能を有している感光材料である  
ことが判る。

以下各図

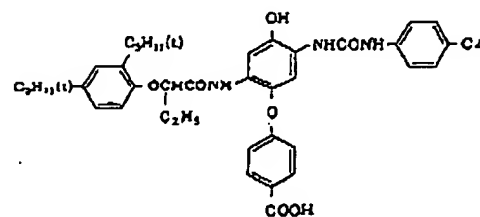
比較カプラー(A)



比較カプラー(B)



比較カプラー(C)



## 特開昭62-173465(23)

## 実施例 2

前述実施例1と同様にして得られた試料を用いて色透明性の耐光性、耐熱性、耐湿性の検討を行った。

得られた結果を図2に示す。

以下各図

表2

試料No.	カプラー	耐光	耐熱	耐湿
1	例示化合物(27)	73	81	83
2	例示化合物(28)	71	80	81
3	例示化合物(30)	75	82	80
4	比較化合物(A)	55	60	66
5	比較化合物(B)	70	65	78
6	比較化合物(C)	65	73	80

なお、表中耐光性は、得られた多層体をキセノンフーンドメーターで300時間暴露後の透過率を、暴露前の透過率を100として表わした。また耐熱性は、77℃の条件下1週間保存後の透過率を、試験前の透過率を100として表した。さらに耐湿性は60℃、相対湿度70%の条件下で3週間保存後の透過率を、試験前の透過率を100として表した(但し、初期値1.0)。

表2から明らかなように比較カプラー(A)、(B)、(C)は特に耐光性と耐熱性に問題がある。

一方、本発明に係る例示カプラー(27)、(28)及び(30)は、いずれの点でも優れた性能を有するカプラーであることが判る。

## 実施例 3

透明なポリエチレンテレフタレートフィルムを基材上に、次のような屈折率の耐光性多層カラーネガ感光材料試料10.7および10.8を作成した。

## 第1層—ハレーション防止層

黒色コロイド液を含むゼラチン層(乾膜厚

1.2μm)

## 第2層—中間層

2,5-ジ-*tert*-オクチルハイドロキノンを含むゼラチン層(乾膜厚1.2μm)

## 第3層—屈折率低減成孔剤層

カプラーとして1-ヒドロキシ-2-(4-(2,4-ジ-*tert*-ベンチルフェノキシ)ブチル)-2-ナフトアミドをハロゲン化銀1モル当り  $6.6 \times 10^{-2}$ モル、カラーカプラーとして1-ヒドロキシ-2-(4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル)-1-(2-エトキシカルボニルフェニルアゾ)-2-ナフトアミドを  $1.7 \times 10^{-2}$ モル、反応開始剤及び成孔剤として2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド-1-インダノンを  $4 \times 10^{-2}$ モル含む耐光性低屈折率成孔剤層(反応化率8モル%、臭化率12モル%、塗布重量3.5g/cm<sup>2</sup>、乾膜厚6μm)

## 第4層—屈折率高減成孔剤層

例示カプラー(21)をハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-2}$ モル、カラーカプラー(上記第3層に



## 特開昭62-173465 (24)

含有したものと同一のもの)を $1 \times 10^{-3}$ セル、現像剤液放出層(上記第3層に含有したものと同一のもの)を $2 \times 10^{-3}$ セル含有する感光性硬化剤乳剤層(硬化剤5セル%, 乳化剤95セル%, 塗布量 $1 \text{ g/m}^2$ , 乾膜厚 $2 \mu\text{m}$ )

第5層—中間層

第2層と同じ

第6層—感光性乳剤層

カプラーとして1-(2,4,6-トリクロルフェニル)-1-[3-( $\alpha$ -(2,4-ジクロロ- $\alpha$ -アミル)フェノキシ)アセトアミド]ベンズアミド-5-ピラゾロンをハロゲン化銀1セル当り $5.8 \times 10^{-3}$ セル、カラーカプラーとして1-(2,4,6-トリクロルフェニル)-3-(2-クロル-5-オクタデセンナクシンイミドアニリド)-4-[4-ヒドロキシフェニルアゾ]-5-ピラゾロンを $1.7 \times 10^{-3}$ セル、現像剤液放出層物質として2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-(2,4-ジ- $\alpha$ -アミルフェノキシアセトアミド)-1-インダノン $7 \times 10^{-3}$ セル含有する感光性硬化剤乳剤層(硬化剤8セル%, 乳化剤92セル%, 塗布量 $1.2 \text{ g/m}^2$ , 乾膜厚 $7 \mu\text{m}$ )

セル%, 塗布量 $1 \text{ g/m}^2$ , 乾膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ )

第7層—中間層

第2層と同じ

第8層—着色フィルター層

青色コロイド層、2,5-ジ-1-オクタールヒドロキノンを含むゼラチン層(乾膜厚 $1 \mu\text{m}$ )

第9層—感光性乳剤層

カプラーとして2-(2,2-ジメチルプロピオニル)-2-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキシ-1,2,4-トリアゾリオン-( $\alpha$ -イル)-2'-クロロ-5'- $\alpha$ -( $\alpha$ -ドデシルオキシカルボニル-ニトシキカルボニル)アセトアニリドをハロゲン化銀1セル当り $2.5 \times 10^{-3}$ セル、現像剤液放出層物質(DIR物質)として9-プロモ- $\alpha$ -(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-4-ラウロイルアミドアセトフェノン $5 \times 10^{-3}$ セル含有する感光性硬化剤乳剤層(硬化剤7セル%, 乳化剤93セル%, 塗布量 $1.2 \text{ g/m}^2$ , 乾膜厚 $7 \mu\text{m}$ )

第10層—保護層

ゼラチン層(乾膜厚 $1 \mu\text{m}$ )

上記の各層を塗布し、第4層に例示化合物(21)を用いた試料No.7及び第4層に比較カプラー(D)を上記の例示化合物(21)の代りに用いた以外は試料No.7と全く同じである試料No.8を作成した。

これらの試料No.7及びNo.8を赤色光でウェッジ露光し、実施例1と同様に現像して染色強度(試料No.7を100とする)、かぶり及び最高温度を算出した。

その結果を表3に示す。

比較カプラー(21)

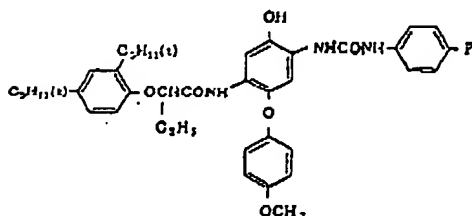


表 3

試料 No.	染色強度 (絶対値)	かぶり	最高温度
7	100	0.01	2.78
8	89	0.07	2.12

表3に示す如く、本発明のカプラーを使用した試料No.7は、比較カプラーを使用した試料No.8と比べて染色強度及び最高温度が高く、かつかぶりが高くなる傾向はないので直感フィルムに用いても効果的であることが判る。従って、このことから本発明のカプラーを使用することにより高感度のカラーフィルムや低温度化、さらにカプラー使用量を減少することにより高感化した感光材料を作成することができる。

#### 実施例 4

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記各層を塗布体積より順次塗布し、ハロ

## 特開昭62-173465(25)

ゲン化銀カテーポシス光増感剤No.9を作成した。

層1・・・1.2g/㎡のゼラチン、0.22g/㎡（換算、以下同じ）の感光性塩化銀乳剤（臭化銀含有率80モル%）、0.50g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.80g/㎡のイエローカブラー（Y-1）を含有する層。

層2・・・0.70g/㎡のゼラチン、120g/㎡のイラクエーション防止染料（AI-1）、60g/㎡の（AI-2）からなる中間層。

層3・・・1.25g/㎡のゼラチン、0.25g/㎡の感光性塩化銀乳剤（臭化銀含有率70モル%）、0.30g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.62g/㎡のマゼンタカブラー（M-1）を含有する層。

層4・・・1.20g/㎡のゼラチンからなる中間層。

層5・・・1.20g/㎡のゼラチン、0.30g/㎡の感光性塩化銀乳剤（臭化銀含有率70モル%）、0.20g/㎡のジオクチルフタレートに溶解

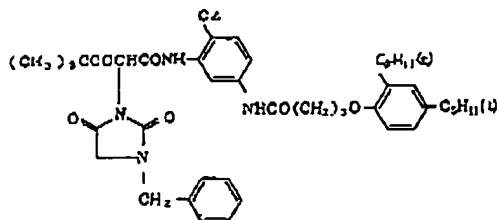
した $9 \times 10^{-4}$ モル/㎡の指示化合物(1)及び $5 \times 10^{-4}$ モル/㎡の4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシカルボニル)-2,5-ジ-tert-ブチルフェノールを含有する層。

層6・・・1.00g/㎡のゼラチン及び0.20g/㎡のジオクチルフタレートに溶解した0.30g/㎡の紫外線吸収剤（UV-1）を含有する層。

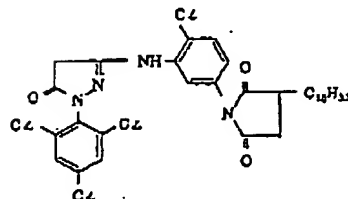
層7・・・0.50g/㎡のゼラチンを含有する層。

なお、硬化剤として、2,4-ジクロロ-5-ヒドロキシ-5-トリアジンナトリウムを層2、4及び7中に、それぞれゼラチン1g当たり0.017gになるように添加した。

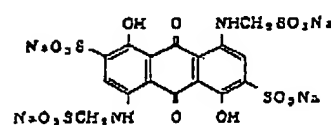
(Y-1)



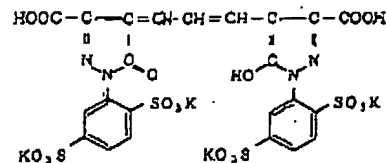
(M-1)



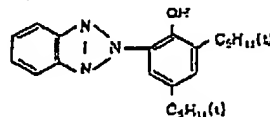
(AI-1)



(AI-2)



(UV-1)



## 特開2002-173465 (26)

また、前記試料No.1における図5の例示化合物(9)を同モルの例示化合物(1)、(3)、(11)及び下記比較化合物(E)、(F)に代えた以外は上記試料No.9と同様にして試料No.10～No.14を作成した。

上記透光材料試料No.9～14をガラスウエッジを通して透光後、次の処理を行った。

## 処理工程(38℃)

染色液	3分30秒
漂白液	1分30秒
水洗	1分
乾燥	50～60℃ 2分

各処理後の組成は下記の通りである。

## 【染色液組成(1)】

純水	800g
ベンジルアルコール	15g
硫酸ヒドロキシアミン	2.0g
炭化カリウム	1.5g
炭化ナトリウム	1.0g
硫酸カリウム	2.0g

純水を加えて1Lとし、アンモニウム水又は希硫酸にてpH=1.0に調整する。

上記処理後の各試料について染色光により密度測定を行い、センチメートルを求め、最大密度(Dm)、相対密度(試料No.9を密度100とする相対値)及びカブリ(Fog)を求めた。その結果を表4に示す。

以下空白

トリエタノールアミン	2.0g
β-ニチル-β-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-アミノ	
アニリン硫酸塩	4.5g
1-ヒドロキシニチリデン-1,1-ジホス	
ホニ酸(50%水溶液)	1.5g
炭酸カリウム	32g
Whitex 88(50%水溶液)	2g
(透光漂白剤、塩化化学工業社製)	
純水を加えて1Lとし20%水酸化カリウム又は10%希硫酸でpH=10.2に調整する。	
(漂白液組成)	
純水	550g
エチレンジアミン四酢酸(Ⅲ)	
アンモニウム塩	65g
チオ硫酸アンモニウム	65g
亜硫酸水素ナトリウム	10g
メタ亜硫酸ナトリウム	2g
エチレンジアミン四酢酸-2ナトリウム	20g
炭化ナトリウム	10g

表4

試料No.	カブリ	Dm	Fog	相対密度	透光性	耐熱性	耐湿性
9	例示化合物(9)	2.55	0.05	100	89	95	95
10	例示化合物(1)	2.45	0.04	92	88	92	90
11	例示化合物(3)	2.45	0.05	90	84	90	89
12	例示化合物(11)	2.39	0.03	89	92	98	98
13	比較化合物(E)	1.88	0.05	72	44	73	60
14	比較化合物(F)	1.98	0.05	76	65	84	66

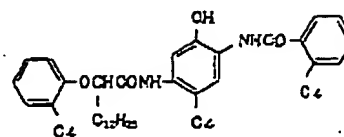
## 特開2002-173465 (27)

天4から明らかなように本発明のカプラーは高い感度染色性を有しており、かつかぶりが少ない優れたカプラーであることがわかる。

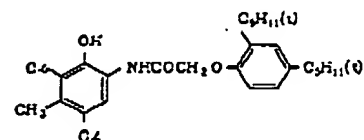
また本発明のカプラーは耐光性、耐熱性、耐湿性に優れた保存性を有していることがわかる。

以下余白

比較カプラー〔6〕



比較カプラー〔7〕



特許出願人 小西六等薬工業株式会社  
代理人 弁理士 坂口 昌 隆  
(ほか1名)

L1 ANSWER 3 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1986-315478 [48] WPIDS  
DNN N1986-235377 DNC C1986-136673  
TI Silver halide colour photographic material - contg. coupler which can release photographically useful agent by redox reaction, nucleophilic addn. and elimination.  
DC E24 G06 P83  
PA (FUJIF) FUJIF PHOTO FILM CO LTD  
CYC 1  
PI JP--61233741 A 19861018 (198648)\* 33p <--  
JP--94080458 B2 19941012 (199439) 47p  
ADT JP--61233741 A 1985JP-0072378 19850405; JP--94080458 B2 1985JP-0072378 19850405  
FDT JP--94080458 B2 Based on JP--61233741  
PRAI 1985JP-0072378 19850405  
AN 1986-315478 [48] WPIDS  
AB JP 61233741 A UPAB: 19930922  
The photographic material contains at least one coupler of formula (IA), (IB), (IIA), (IIB), (IIIA) or (IIIB), which can release a photographically useful gp. through a redox reaction, a nucleophilic addn. reaction and an elimination reaction.  
In the formulae, A is a coupler residue, and the A-O bond is cleaved by reaction of A with an oxidn. prod. of developing agent. PUG is a photographically useful gp. R1 is H, or a substit. gp. R2 is acylamino, sulphonamide, ureido, sulphamoylamino, or amino gp. Z is atoms necessary to complete a 5- or 6-membered ring, other than benzene ring, by being fused together with the benzene ring. n, m and l each is 1 or 2, provided that sum of n and m in (I) is below 3, and sum of n, m and l in (III) is below 4.  
A is e.g. yellow copuler residue of open-chain ketomethylene type, magenta coupler residue of 5-pyrazolone type, pyrazolotriazole type, pyrazoloimidazole type or the like. cyan coupler residue of phenol type or naphthyl type, or colourless coupler residue of indanone type, acetophenone type etc.  
ADVANTAGE - Sharpness, granularity, or colour reproducibility can be enhanced. In addn., sensitivity is increased.  
0/0